

纳米科学与技术



# 纳米孔材料化学

## 合成与制备(II)

于吉红 闫文付 主编



科学出版社

013030689



TB383  
185  
V1-2

纳米科学与技术

# 纳米孔材料化学：合成与制备(Ⅱ)

于吉红 闫文付 主编



科学出版社

北京



北航

C1638621

03030088

## 内 容 简 介

“纳米孔材料化学”汇集了国内科技工作者在纳米孔材料科学领域所取得的优秀研究成果。本册介绍了无机-有机杂化纳米孔材料以及纳米孔材料特殊形貌的合成与制备,包括多孔配位聚合物晶体工程、发光金属-有机框架材料、氧合簇单元构建的多孔晶体化合物、多级孔沸石分子筛材料、多级孔材料的制备、特殊形貌的分子筛材料、分子筛膜、特殊形貌的介孔材料、金属-有机框架化合物膜以及纳米孔聚合物膜等内容。

本书可供高等院校以及科研院所相关专业的研究生和教师参考,也可供化工、生物医药、环境、材料与其他高新技术领域从事开发应用研究及在厂矿企业工作的科技工作者、工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

纳米孔材料化学:合成与制备(Ⅱ)/于吉红,闫文付主编. —北京:科学出版社,2013.3

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-037023-5

I. 纳… II. ①于…②闫… III. 纳米材料-应用化学-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 045537 号

责任编辑:张淑晓 霍志国 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 3 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2013 年 3 月第一次印刷 印张:20

字数:396 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!

中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

# 前 言

以分子筛为代表的纳米孔材料具有大的比表面积、规整的孔道结构以及可调控的活性中心和功能基元,作为催化、吸附分离以及离子交换材料在石油化工、精细化工和日用化工等领域有极其重要的应用。按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类,孔径在 2 nm 以下的称为微孔(micropore),孔径为 2~50 nm 的称为介孔(mesopore),而孔径在 50 nm 以上的则称为大孔(macropore)。传统的纳米孔材料主要是指硅铝酸盐沸石分子筛。自 1940 年人类首次合成人工沸石以来,经过七十余年的研究与开发,纳米孔材料的范围得到了极大的扩展,骨架元素涵盖了元素周期表中的绝大多数元素,骨架组成从纯无机成分,即传统的分子筛和无机介孔材料,扩展至无机-有机杂化成分,如配位聚合物、金属-有机框架化合物以及由纯有机成分组成的共价骨架化合物。这些纳米孔材料展现出一系列优异的性能,在能源、环境、生命、材料等领域显示出广阔的应用前景。

近年来,国内科技工作者围绕纳米孔材料开展了大量卓有成效的研究。为了集中展现这些突出的研究成果,促进国内纳米孔材料研究领域的学科交叉,《纳米科学与技术》丛书编委会与国家自然科学基金委员会化学科学部特委托我们主编了“纳米孔材料化学”系列图书。同以往出版的有关纳米孔材料的专著相比,本系列书力图涵盖纳米孔材料领域的各个方面。

“纳米孔材料化学”包括 4 个分册:(1)合成与制备(I);(2)合成与制备(II);(3)NMR 表征、理论模拟及吸附分离;(4)催化及功能化。每一分册的不同章节分别由国内该领域的著名专家撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(I)》分册包括 7 章,涉及分子筛微孔晶体、含骨架氮/碳杂原子分子筛、有序介孔碳、手性介孔材料、非氧化硅介孔材料、大孔径有序介孔材料以及多孔有机材料的合成与制备,主要由吉林大学于吉红教授、南开大学关乃佳教授、复旦大学赵东元院士、上海交通大学车顺爱教授、上海师范大学万颖教授、复旦大学邓勇辉教授、兰州大学王为教授和华中科技大学谭必恩教授等撰写。

《纳米孔材料化学:合成与制备(II)》分册包括 10 章,涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的合成与制备以及纳米孔材料的特殊聚集态的制备,涉及多孔配位聚合物晶体工程、发光金属-有机框架材料、氧合簇单元构建的多孔晶体化合物、多级孔沸石分子筛材料、多级孔材料的制备、特殊形貌的分子筛材料、分子筛膜、特殊形貌的介孔材料、金属-有机框架化合物膜以及纳米孔聚合物膜等,主要由中山大学陈小

明院士、浙江大学钱国栋教授、中国科学院福建物质结构研究所杨国昱研究员、浙江大学肖丰收教授、武汉理工大学苏宝连教授、复旦大学唐颐教授、中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员、华东理工大学卢冠忠教授、吉林大学朱广山教授和浙江大学徐志康教授等撰写。

《纳米孔材料化学: NMR 表征、理论模拟及吸附分离》分册包括 7 章, 涉及纳米孔材料结构与性能的固体核磁共振(NMR)研究、分子筛的理论计算和分子模拟、介孔材料的理论模拟以及金属-有机框架材料中气体吸附与分离的分子模拟、微孔分子筛材料的吸附与分离、介孔材料的吸附与分离以及金属-有机框架化合物的吸附与分离等内容, 主要由中国科学院武汉物理与数学研究所邓风研究员、中国科学院山西煤炭化学研究所王建国研究员、中国石油大学(北京)陈玉教授、上海交通大学孙准教授、辽宁石油化工大学宋丽娟教授、南京大学朱建华教授和中国科学院福建物质结构研究所曹荣研究员等撰写。

《纳米孔材料化学: 催化及功能化》分册包括 11 章, 涵盖了纳米孔材料的催化及功能化两大部分。催化部分包括 5 章, 涉及分子筛催化的重要工业应用进展及 DMTO 技术、杂原子分子筛与环境友好选择氧化催化、孔材料的多级复合及催化、介孔材料的催化以及金属-有机框架化合物非均相催化等内容, 主要由中国科学院大连化学物理研究所刘中民研究员、华东师范大学吴鹏教授、中国石油化工集团公司谢在库研究员、中国科学院上海高等研究院孙予罕研究员和浙江大学吴传德教授等撰写。功能化部分包括 6 章, 涵盖无机-有机杂化纳米孔材料的功能化组装、光物理性质及应用、介孔材料表面性质的设计与控制、纳米孔主客体材料、仿生智能纳米通道、介孔二氧化硅纳米材料的生物医学应用与生物学效应以及生物基纳米孔材料等内容, 主要由同济大学闫冰教授、中国科学院化学研究所杨振忠研究员、上海交通大学陈接胜教授、中国科学院化学研究所江雷院士、中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员和吉林大学徐雁教授等撰写。

本系列书涉及的内容比较广泛, 相关章节内容有一定交叉, 难免有部分重复之处。另外, 一些内容已经有综述和专著专门论述, 本书并未涉及。尽管本书试图涵盖纳米孔材料研究领域的各个方面, 但由于编者水平及认知有限, 难免有疏漏之处, 请广大读者见谅, 并提出宝贵意见。

感谢科学出版社同志细致、认真的工作, 感谢国家出版基金的资助。

于吉红

吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室

2012 年 9 月于长春

# 目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

|                        |    |
|------------------------|----|
| 第 1 章 多孔配位聚合物晶体工程      | 1  |
| 1.1 引言                 | 1  |
| 1.1.1 晶体工程和配位聚合物的定义    | 1  |
| 1.1.2 多孔配位聚合物的基本特点     | 2  |
| 1.2 多孔配位聚合物的设计与合成      | 3  |
| 1.2.1 简单拓扑结构与分子构筑学基本概念 | 3  |
| 1.2.2 多孔配位聚合物中的网络穿插    | 4  |
| 1.2.3 多孔配位聚合物的分子设计     | 8  |
| 1.2.4 多孔配位聚合物的合成       | 16 |
| 1.3 多孔配位聚合物的性质、表征与应用   | 17 |
| 1.3.1 储存               | 19 |
| 1.3.2 分离               | 21 |
| 1.3.3 分子传感             | 24 |
| 1.3.4 其他               | 25 |
| 1.4 结论与展望              | 25 |
| 参考文献                   | 25 |
| 第 2 章 发光金属-有机框架材料      | 28 |
| 2.1 引言                 | 28 |
| 2.2 金属-有机框架材料的设计与合成    | 29 |
| 2.2.1 框架结构设计与控制        | 29 |
| 2.2.2 合成方法             | 31 |
| 2.3 金属-有机框架材料的发光       | 32 |
| 2.3.1 有机配体发光           | 33 |
| 2.3.2 稀土离子发光           | 33 |
| 2.3.3 电荷转移发光           | 34 |
| 2.3.4 客体分子发光           | 35 |
| 2.4 发光金属-有机框架材料的应用     | 36 |
| 2.4.1 荧光探测             | 36 |

|            |                              |           |
|------------|------------------------------|-----------|
| 2.4.2      | 发光与显示 .....                  | 44        |
| 2.4.3      | 生物医学 .....                   | 48        |
| 2.5        | 结论与展望 .....                  | 50        |
|            | 参考文献 .....                   | 51        |
| <b>第3章</b> | <b>氧合簇单元构建的多孔晶体化合物 .....</b> | <b>54</b> |
| 3.1        | 引言 .....                     | 54        |
| 3.2        | 氧合簇基多孔骨架的构筑途径 .....          | 54        |
| 3.3        | 过渡金属氧合簇单元构建的多孔晶体化合物 .....    | 55        |
| 3.3.1      | 前过渡金属氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....     | 55        |
| 3.3.2      | 后过渡金属氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....     | 58        |
| 3.4        | 主族元素氧合簇单元构建的多孔晶体化合物 .....    | 60        |
| 3.4.1      | 硼氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....         | 60        |
| 3.4.2      | 锆氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....         | 64        |
| 3.4.3      | 硼氧合簇与锆氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....    | 66        |
| 3.4.4      | 锂氧合簇与铍氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....    | 67        |
| 3.5        | 稀土氧合簇单元构建的多孔晶体化合物 .....      | 69        |
| 3.5.1      | 稀土氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....        | 69        |
| 3.5.2      | 过渡金属-稀土氧合簇构建的多孔晶体化合物 .....   | 70        |
| 3.6        | 氧合簇基多孔晶体化合物的性能研究 .....       | 70        |
| 3.7        | 结论与展望 .....                  | 72        |
|            | 参考文献 .....                   | 73        |
| <b>第4章</b> | <b>多级孔沸石分子筛材料 .....</b>      | <b>76</b> |
| 4.1        | 多级孔沸石分子筛材料的概念 .....          | 76        |
| 4.1.1      | 传统沸石分子筛材料 .....              | 76        |
| 4.1.2      | 多级孔沸石分子筛材料 .....             | 77        |
| 4.2        | 多级孔沸石分子筛材料的合成 .....          | 78        |
| 4.2.1      | 非模板合成 .....                  | 79        |
| 4.2.2      | 硬模板合成 .....                  | 80        |
| 4.2.3      | 软模板合成 .....                  | 82        |
| 4.3        | 多级孔沸石分子筛材料的结构表征 .....        | 84        |
| 4.3.1      | 氮气吸附 .....                   | 85        |
| 4.3.2      | 高分辨透射电镜 .....                | 87        |
| 4.3.3      | $^{129}\text{Xe}$ 磁共振 .....  | 89        |
| 4.4        | 多级孔沸石分子筛的催化性能 .....          | 92        |
| 4.4.1      | 裂化反应 .....                   | 92        |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 4.4.2 加氢和加氢脱硫(HDS)反应   | 93         |
| 4.4.3 甲醇制烯烃(MTO)反应     | 94         |
| 4.4.4 氧化反应             | 96         |
| 4.4.5 碳链增长反应           | 98         |
| 4.5 结论与展望              | 101        |
| 参考文献                   | 103        |
| <b>第5章 多级孔材料的制备</b>    | <b>107</b> |
| 5.1 引言                 | 107        |
| 5.2 多级孔催化剂材料的制备及应用     | 108        |
| 5.2.1 多级孔分子筛催化剂材料      | 108        |
| 5.2.2 多级孔金属氧化物催化剂      | 131        |
| 5.2.3 多级孔碳催化剂          | 138        |
| 5.3 结论与展望              | 142        |
| 参考文献                   | 143        |
| <b>第6章 特殊形貌的分子筛材料</b>  | <b>151</b> |
| 6.1 引言                 | 151        |
| 6.2 沸石分子筛形貌控制的主要因素     | 152        |
| 6.2.1 合成体系的原料配比        | 152        |
| 6.2.2 离子种类和浓度          | 153        |
| 6.2.3 硅源和铝源的种类         | 153        |
| 6.2.4 结构导向剂            | 154        |
| 6.2.5 合成条件             | 154        |
| 6.2.6 限制空间合成           | 155        |
| 6.2.7 纳米沸石分子筛组装        | 155        |
| 6.2.8 助剂               | 155        |
| 6.2.9 后处理              | 155        |
| 6.2.10 加热方式            | 156        |
| 6.2.11 晶种导向            | 156        |
| 6.3 纳米沸石分子筛的合成、组装及功能化  | 156        |
| 6.3.1 纳米沸石分子筛的微波辅助水热合成 | 157        |
| 6.3.2 纳米沸石分子筛片的制备合成    | 158        |
| 6.3.3 纳米沸石分子筛的组装与功能化   | 159        |
| 6.3.4 沸石分子筛微囊反应器及其应用   | 163        |
| 参考文献                   | 168        |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| <b>第7章 分子筛膜</b> .....         | 174 |
| 7.1 引言 .....                  | 174 |
| 7.2 分子筛膜的发展 .....             | 175 |
| 7.2.1 分子筛简介 .....             | 175 |
| 7.2.2 分子筛膜的发展 .....           | 176 |
| 7.2.3 分子筛膜的生长机理 .....         | 176 |
| 7.2.4 分子筛膜的表征 .....           | 177 |
| 7.3 分子筛膜的合成与制备 .....          | 178 |
| 7.3.1 引言 .....                | 178 |
| 7.3.2 分子筛膜的合成方法 .....         | 178 |
| 7.3.3 分子筛膜的新型制备方法 .....       | 182 |
| 7.3.4 几种典型分子筛膜的制备 .....       | 193 |
| 7.4 分子筛膜的微观结构控制及定向生长和修饰 ..... | 198 |
| 7.4.1 分子筛膜的微观结构控制及定向生长 .....  | 198 |
| 7.4.2 分子筛膜的修饰 .....           | 200 |
| 7.5 分子筛膜的应用 .....             | 202 |
| 7.5.1 引言 .....                | 202 |
| 7.5.2 液体渗透汽化分离 .....          | 202 |
| 7.5.3 气体渗透和分离 .....           | 205 |
| 7.5.4 膜催化反应 .....             | 208 |
| 7.6 结论与展望 .....               | 210 |
| 参考文献.....                     | 211 |
| <b>第8章 特殊形貌的介孔材料</b> .....    | 216 |
| 8.1 引言 .....                  | 216 |
| 8.2 介孔二氧化硅材料的形貌控制 .....       | 216 |
| 8.2.1 六方棒状 .....              | 216 |
| 8.2.2 棒状 .....                | 220 |
| 8.2.3 球状和椭圆状 .....            | 221 |
| 8.2.4 多面体状 .....              | 223 |
| 8.2.5 针状/纤维状 .....            | 224 |
| 8.2.6 片状/膜状 .....             | 225 |
| 8.2.7 空心球状/胶囊状 .....          | 228 |
| 8.2.8 其他形貌 .....              | 229 |
| 8.3 介孔金属氧化物/稀土氧化物的形貌控制.....   | 229 |
| 8.4 介孔碳材料的形貌控制 .....          | 233 |

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| 8.5 影响介孔材料形貌的因素 .....        | 235        |
| 8.5.1 表面活性剂种类的影响 .....       | 235        |
| 8.5.2 助剂的影响 .....            | 239        |
| 8.6 形貌对介孔材料性能的影响 .....       | 241        |
| 8.6.1 催化性能 .....             | 241        |
| 8.6.2 光电性能 .....             | 242        |
| 8.6.3 其他性能 .....             | 242        |
| 参考文献 .....                   | 243        |
| <b>第9章 金属-有机框架化合物膜 .....</b> | <b>247</b> |
| 9.1 金属-有机框架膜材料概述 .....       | 247        |
| 9.1.1 金属-有机框架材料简介 .....      | 247        |
| 9.1.2 微孔膜的分类和结构 .....        | 249        |
| 9.1.3 金属-有机框架膜材料的研究发展 .....  | 250        |
| 9.2 金属-有机框架膜的合成方法 .....      | 251        |
| 9.2.1 直接法 .....              | 251        |
| 9.2.2 晶种法 .....              | 253        |
| 9.2.3 其他方法 .....             | 255        |
| 9.3 金属-有机框架膜的表征和形貌控制 .....   | 256        |
| 9.3.1 金属-有机框架膜的表征手段 .....    | 256        |
| 9.3.2 金属-有机框架膜的形貌控制 .....    | 264        |
| 9.4 金属-有机框架膜的应用前景 .....      | 265        |
| 9.4.1 小分子分离 .....            | 265        |
| 9.4.2 传感器 .....              | 271        |
| 9.4.3 膜催化反应器 .....           | 276        |
| 参考文献 .....                   | 278        |
| <b>第10章 纳米孔聚合物膜 .....</b>    | <b>282</b> |
| 10.1 引言 .....                | 282        |
| 10.2 纳米孔聚合物膜的制备方法 .....      | 283        |
| 10.2.1 模板法 .....             | 283        |
| 10.2.2 径迹蚀刻法 .....           | 286        |
| 10.2.3 相转化法 .....            | 287        |
| 10.2.4 层层自组装法 .....          | 287        |
| 10.2.5 嵌段共聚物自组装法 .....       | 289        |
| 10.3 纳米孔聚合物膜的应用 .....        | 296        |
| 10.3.1 膜分离 .....             | 296        |

---

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 10.3.2 生物医用 ..... | 298 |
| 10.3.3 其他 .....   | 298 |
| 10.4 结论与展望.....   | 300 |
| 参考文献.....         | 300 |

# 第 1 章 多孔配位聚合物晶体工程

## 1.1 引言

### 1.1.1 晶体工程和配位聚合物的定义

“晶体工程”这一术语可以追溯到 1955 年。但一般认为,德国学者 Schmidt 在 20 世纪 60 年代对晶体中  $C=C$  双键形成紧密堆叠(相距  $4\text{\AA}$  左右),通过光照射实现原位烯烃[2+2]加成反应的研究,是现代晶体工程学的起点。随后,晶体工程不断发展,涵盖的领域越来越广,分支也越来越多,并逐渐从研究有机分子晶体中的各种分子间作用扩展到配位聚合物等领域。因此,很难简单、精确地定义晶体工程或概括其领域范围。现代晶体工程可以大致定义为“一门以分子或离子为砌块(building block 或 tecton)‘自下而上’(bottom-up)地构筑功能晶态材料的学科<sup>[1]</sup>”。

尽管配位聚合物(coordination polymer, CP)这一术语在 1916 年就用于描述二、三核钴化合物<sup>[2]</sup>,化学家对配位聚合物的研究长期以来仍停留在零散的状态。1990 年前后,澳大利亚的 Robson 小组报道了一系列多孔配位聚合物的晶体结构和阴离子交换性能等性质<sup>[3]</sup>。随后,这一领域引起了各国化学家的兴趣,大量的研究论文随之涌现。由于本书的主题和篇幅限制,本章仅限于讨论多孔配位聚合物的相关内容。

配位聚合物通常被定义为由金属离子和桥联配体通过配位键连接而成的、高度有序的晶态网络结构。其中,具有孔道结构的配位聚合物称为多孔配位聚合物(porous coordination polymer, PCP)。配位聚合物中的桥联配体既包括某些无机分子和离子(例如,普鲁士蓝类化合物就是由氰根桥联金属离子组成的),也包括有机分子和离子。由于有机分子/离子的种类和结构远比无机分子/离子丰富得多,至今大多数的配位聚合物为金属-有机化合物。这些金属-有机配位聚合物可以看成无机-有机杂化(inorganic-organic hybrids)材料。从结构看,高维(二、三维)金属-有机配位聚合物可以看成由金属离子(簇)与有机桥联配体组成的框架。因此,高维有机配位聚合物,特别是具有多孔结构的化合物,被广泛地称为“metal-organic framework”(MOF)。这一术语可翻译为“金属-有机框架”,最早是由 Yaghi 课题组提出的。由于 MOF 中明确指出包含有机分子,这一词不能用于由纯无机基团桥联而成的配位聚合物(例如,普鲁士蓝类化合物)。一方面,国际上对是否有必

要在已有 CP 和 PCP 的情况下再使用 MOF 一词存在不同意见。另一方面, MOF 一词已被广泛用于描述各种维度(一维、二维、三维)、有孔和非孔的配位聚合物。Yaghi 等明确指出, MOF 在金属离子与配体之间必须具有形式键价, 其组成成分为金属阳离子和配体阴离子; 而 CP 在金属离子与配位原子之间的形式键价为零(即配体不带形式电荷, 如中性的胺和吡啶)<sup>[4]</sup>。实际上, 至今国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)还没有对配位聚合物这一领域的相关术语给出系统的定义<sup>[2]</sup>。因此, 文献中没有统一的相关术语。

### 1.1.2 多孔配位聚合物的基本特点

事实上, 无论是有机桥联配体还是金属离子(或簇)都有相当丰富多彩的类型和结构。由它们组合而成的配位聚合物当然种类、结构和数目繁多。基于其组成与结构的特点, 多孔配位聚合物具有一些重要的特性, 例如, 结构高度规整、孔洞率高、结构非常多样化且可设计可修饰、可能具有动态柔性行为。结构规整的多孔配位聚合物通常以晶态固体的形式存在, 并且, 在很多情况下能够形成较大尺寸的单晶。这不仅有利于通过单晶 X 射线衍射方法精确测定其结构, 而且有利于阐明其结构与性能之间的关系, 进而指导新材料的设计。结构多样化和可设计性意味着我们可能设计并获得特定结构(特别是特定大小、形状和表面的孔洞), 以实现特殊的吸附分离等功能。孔洞率高显然有利于实现高的吸附储存、分离及催化等性质。框架柔性和有机孔表面则使得多孔配位聚合物明显不同于传统的无机多孔材料。

虽然传统的无机沸石和活性炭等多孔材料已经在催化、吸附、分离和纯化等领域获得了广泛应用, 但当今科学技术的快速发展也对多孔材料的性能及其应用提出了越来越高的要求。这些要求无疑激发了人们对新型多孔材料的探索。多孔配位聚合物及随后出现的共价有机框架(covalent organic framework, COF)材料是近年来应运而生的两种相关的新型多孔材料<sup>[5]</sup>。虽然 COF 属于纯有机物, 但比传统的多孔有机高分子(porous polymer)具有高得多的结构规整性, 在一定程度上和多孔配位聚合物比较相似。但是, 共价键的非可逆性导致 COF 容易呈现缺陷, 无法形成较大的单晶, 不能通过 X 射线单晶衍射手段进行分析。同时, COF 也不在本章内容之中, 故在此不赘述。

由金属离子(簇)和有机配体组成的多孔配位聚合物可以兼具无机和有机材料的一些特点。不过, 相对于传统的无机沸石和活性炭等多孔材料, 多孔配位聚合物的稳定性通常要差一些。主要原因在于: 其一, 金属离子与有机配体之间的配位键是配位聚合物形成的主要化学作用, 但配位键通常不如无机材料中的金属—氧共价键稳定; 其二, 有机分子本身的稳定性通常也不是很高。不过, 很多多孔配位聚合物的热稳定性可以达到 200~400℃, 个别甚至可以稳定至近 500℃, 因此可满足大多数领域的应用要求。

相同和相似的分子构筑单元可以通过灵活的配位键连接成丰富多彩的结构类型,同时意味着通过简单的分子设计不一定能够获得预期的特定结构<sup>[6]</sup>。所幸的是,经过 20 多年的努力,人们已经总结出不少合理的设计与合成方法,并获得了大量结构新颖,其中不乏具有各种功能的多孔配位聚合物材料。随之而来,人们发现这些新型分子材料在吸附、富集、分离、纯化、储存、传感、催化等多方面具有重要的应用前景。因此,多孔配位聚合物成为配位聚合物中最热门的研究对象。

## 1.2 多孔配位聚合物的设计与合成

配位聚合物的合成是金属离子(簇)与配体通过可逆的配位键连接形成产物的过程,通常称之为组装。因为配位键的强度和方向性比一般超分子作用强得多(虽然弱于典型的共价键),故配位聚合物在一定程度上可以被设计合成。迄今为止,化学家们已经提出了很多结构设计方法,并成功组装出大量结构有趣,甚至性能优良的微孔配位聚合物。其中,基于网络拓扑(net-based approach 或 reticular chemistry)<sup>[7, 8]</sup>进行金属离子(簇)和有机配体的组装是一种非常有效的策略。

### 1.2.1 简单拓扑结构与分子构筑学基本概念

要获得特定结构和功能的多孔配位聚合物材料,合理的设计和合成策略是非常必要的。多孔配位聚合物通常具有高度有序的晶态框架结构,可以抽象为周期性网络拓扑(topology)结构,即关于节点(node)与线性连接子(linker)周期性连接方式的数学描述。Wells 在 20 世纪 60~70 年代从无机物的结构出发系统分析过大量网络拓扑结构<sup>[9]</sup>。目前,RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource,网状化学结构资源)等开放获取的网络数据库收录了大量的各种周期性网络拓扑类型<sup>[10-13]</sup>。由于拓扑结构的数学描述通常比较复杂,通常使用代表性无机物的名称或其英文缩写符号表示特定的拓扑类型。本章将使用 IZA (international zeolite association,国际分子筛协会)的三个大写字母代号和 RCSR 的三个小写粗体字母代号分别描述沸石和普通拓扑类型。例如,方钠石的拓扑代号为 SOD,而钻石网的拓扑符号为 **dia**。

按照拓扑学,晶体结构中的金属离子、多核簇、有机配体及其之间的配位键或其他结构基元可以被简化为具有特定对称性的节点或线性连接子。可以根据目标配位聚合物的网络结构特点,选用理论上配位几何合适的金属离子(或者金属簇)和桥联配体,采用合理的组装方法来构筑特定的配位聚合物。二、三维网络拓扑非常多,能够用配体和金属离子或簇组装出来的拓扑结构也非常多。不过,结构简单、对称性高的网络拓扑比较容易通过分子构筑单元的相互连接而实现。这里,仅简单介绍几种特别常见且非常简单的分子网络。二维方格(**sql**)和蜂窝(**hcb**)网络

(图 1-1)在配位聚合物中非常常见,并且结构简单明了。虽然不是三维网络,它们仍然有可能通过合适的堆叠方式使最终的三维结构保留孔道,令分子能够自由进出,从而成为多孔材料。因为很多金属离子(簇)具有正八面体或正四面体配位构型,立方网(**pcu**)和钻石网(**dia**)则是三维网络中最简单而常见的例子。这就是配位聚合物构筑学(tectonics)的基础。当然,这一方法仅仅是帮助我们设计、挑选合适的分子构筑基元。要实现这种理想的组装,还需要找到合适的组装或反应条件。

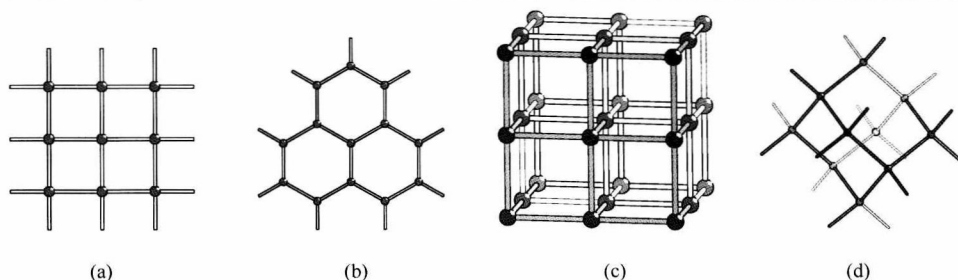


图 1-1 几种常见的网络拓扑

(a)二维方格 **sql**; (b)二维蜂窝 **hcb**; (c)立方网 **pcu** 和 (d)钻石网 **dia**

### 1.2.2 多孔配位聚合物中的网络穿插

数学上,网络拓扑学只描述网格点之间的连接关系,不考虑网格点的大小和网格点之间的距离。相对于无机化合物,配位聚合物结构中的节点之间的距离要长得得多。由于网络体积与节点间长度的立方成正比,而配体体积大致与其长度成正比,节点之间的延长可以显著增加网络结构的空旷程度。不同的拓扑也具有不同的空旷程度。通常低连接的拓扑比较空旷,相同条件下节点密度比高连接拓扑低。对于其他难以用拓扑概念简化结构的配位聚合物来说,延长配体也是获得更开放框架的基本策略。不过,网格点之间的距离过大,也可能造成单一网络孔道的有效尺寸大于配体分子,从而可能形成网络之间的互穿,导致孔洞被缩小甚至消除。因为自然厌恶真空,越空旷的结构,其稳定性越低,网络互穿可以使体系的能量降低,趋于稳定。实际上,当桥联配体比较长时,具有立方网和钻石网等结构的配位聚合物出现多重互穿的情况非常多。

虽然网络穿插未必会彻底消除孔洞,甚至有可能带来一些特殊的优良性质(例如,更高的稳定性),但在设计多孔配位聚合物时,怎样通过选择合适的结构设计和合成方法以避免或降低网络互穿的程度(即多重度)仍然是大家非常关心的问题。显然,对于三维框架来说,只有在单一网络的孔洞率大于或等于 50% 时才能产生穿插。因此,在不改变配体长度的情况下,可通过加入取代基或适当增加取代基的体积,防止产生穿插。当然,这种简单的策略限制了材料孔洞率的进一步提高。实际上,可以总结出一些更合理的设计策略,获得非穿插且孔洞率大于 50% 的多孔